UEBER DAS TETRAFORMALTRISAZIN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

VON

DOUGLAS STORM
AUS KAPSTADT.

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

TAG DER PROMOTION: 24. JUNI 1914.

296

Referenten:

Professor Dr. Beckmann.

Professor Dr. Gabriel.

Druck und Verlag besorgt von Victor Henry.

Inhalts-Uebersicht.

	Seite
Einleitung	5
Einwirkung von Formalin auf Hydrazinhydrat	7
Darstellung von Tetraformaltrisazin	8
Reaktionen des Tetraformaltrisazins	11
Ueber den Vorgang der Bildung von Tetraformaltrisazin	17
Verhalten des Tetraformaltrisazins gegen Metallsalzlösungen	22
Verwendung des Tetraformaltrisazins in der quantitativen Analyse	30
Ueber das polymere Formalazin	35
Die thermische Verfolgung der Reaktionen zwischen Hydrazinhydrat und Formalin	42
Anhang	47

Einleitung.

Die Entdeckung des Hydrazins durch Curtius bereicherte die analytische Chemie um ein neues und kräftiges Reduktionsmittel, das bald ausgedehnte Anwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse fand. Die Vorzüge des Hydrazins liegen darin, daß keine fixen Bestandteile in die Lösung gebracht werden und daß ein Überschuß, wenn nötig, leicht zu entfernen ist.

Die Salze des Hydrazins und in gewissen Fällen auch die freie Base wurden mit Erfolg von Jannasch und seinen Schülern zu der quantitativen Bestimmung der Metalle verwendet, doch tritt hier als störende Eigenschaft des Hydrazins seine Fähigkeit auf, die gefällten Elemente in kolloidaler Form auszuscheiden. So beobachtete Julius Meyer[1]), daß in konzentrierter Lösung Selen leicht eine kolloidale Form annimmt. Ephraim[2]) hebt die große Fähigkeit des Hydrazins, Kolloide zu bilden, hervor; und auch Paal und Amberger[3]) geben an, daß bei der Fällung des Osmiums dunkelbraune Sole entstehen, die erst nach mehrtägigem Stehen zur Ausflockung kommen.

Ich ging von der Überlegung aus, daß man zu gut filtrierbaren Fällungen gelangen müsse, wenn statt des Hydrazins ein Hydrazinabkömmling verwendet würde, der bei der Reaktion unlöslich abgeschieden wird.

Als eine solche unlösliche Fällung ist das sogenannte Formalazin von Pulvermacher zu betrachten; dieses

[1]) B. 1913 (3089).
[2]) B. 44. (389.)
[3]) B. 40. 1907 (1378).

fällt als ein gallertartiger Niederschlag aus, wenn man zu einer Hydrazinhydratlösung einen Überschuß von Formalin hinzugibt. Es zeigte sich aber, daß bei gleichzeitigem Zusatz von Formalin und Hydrazin zu Salzlösungen der Edelmetalle eine so kleisterige und voluminöse Fällung auftritt, daß die Filtration unmöglich wird.

Nach langem Versuchen wurde nun gefunden, daß Formalin mit Hydrazinhydrat eine bislang unbekannte, sehr schön kristallisierende, wasserlösliche Verbindung liefert, welcher die Eigenschaft zukommt, stark reduzierend zu wirken und beim Ansäuern mit Essigsäure als unlösliches Formalazin niederzufallen.

Wie später gezeigt wird, entsteht diese neue Verbindung durch Einwirkung von 1,2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Hydrazin und ist nach den Analysenergebnissen und dem Verhalten als Tetraformaltrisazin

$$\begin{array}{l} HN-CH_2-N-CH_2-NH \\ \quad\;\; |\qquad\quad |\qquad\quad | \\ HN-CH_2-N-CH_2-NH \end{array}$$

zu bezeichnen. Sie bietet auch in anderer als der oben gedachten Hinsicht Interesse, weil sie einen Einblick in die Reaktion zwischen Hydrazin und Formalin gewährt und weil sie bei der Oxydation durch Sauerstoff einen roten Farbkörper der Tetrazinreihe liefert.

Die Darstellung, Untersuchung und Verwendung dieses Tetraformaltrisazins bildet den wesentlichen Teil vorliegender Dissertation.

Einwirkung von Formalin auf Hydrazinhydrat.

Die Einwirkung von Formalin auf Hydrazinhydrat ist zuerst von G. Pulvermacher[4]) untersucht und beschrieben worden.

Durch Zugießen einer konzentrierten Hydrazinhydratlösung zu einer 40 proz. Formalinlösung bis zur dauernden alkalischen Reaktion entstand anfangs eine klare Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit trübte. Nach mehreren Stunden stellte das Gemisch eine breiige Masse dar, die nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, öfters mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann bei 80 ° C. getrocknet wurde.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem amorphen, zu einem äußerst feinen Staub zerreiblichen, weißen Pulver, welches die empirische Zusammensetzung $C_2H_4N_2$ hat, aber höchst wahrscheinlich ein vielfaches Polymeres desselben ist. Stöchiometrisch reagieren 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Hydrazin und bilden das polymere Formalazin:

$$2\,HCHO + H_2N - NH_2 = CH_2 = N - N = CH_2 + 2\,H_2O$$

R. Stollé[5]), der nächste Forscher auf diesem Gebiet, erhielt durch Versetzen von 1 Mol. Hydrazinhydrat mit ⅘ Mol. Formaldehyd in 40 proz. Lösung und darauffolgendes Eindampfen auf dem Wasserbade einen weißen, amorphen Rückstand, der im Wasser mehr oder weniger löslich war. Ein ähnliches Produkt entstand durch Behandlung von Trioxymethylen mit Hydrazinhydrat.

Diese Substanz läßt sich nach Stollé's Angaben wiederholt in Wasser lösen und durch Alkohol fällen und stellt, wie die Analyse ergab, das polymere Formalhydrazin $(CH_2N - NH_2)_3$ dar.

---

[4]) B. 26, 1893 (2360).
[5]) B. 40, 1907 (1505).

Nach Stollé erfolgt die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$HCHO + H_2N - NH_2 = CH_2N - NH_2 + H_2O$$

und das hierbei entstandene einfache Formalhydrazin polymerisiert sich dann zu dem dreifachen Molekül.

Mehrere Versuche, die ich ausführte, dieses leicht lösliche Einwirkungsprodukt herzustellen, blieben erfolglos und außer dem später zu beschreibenden Tetraformaltrisazin gelang es nicht einen Körper, der in größeren Mengen in Wasser löslich ist, zu gewinnen. Ich muß deshalb die Angaben von Stollé bezweifeln und annehmen, daß er stets ein Gemisch des unlöslichen Formalazins von Pulvermacher mit dem von mir im folgenden[6]) beschriebenen Tetraformaltrisazins in Händen hatte.

Darstellung von Tetraformaltrisazin.

Das Tetraformaltrisazin wird am besten erhalten, indem man langsam 50 ccm Formalin (D. A. B. V., von ca. 35 % Formaldehydgehalt) zu 50 ccm Hydrazinhydrat fließen läßt. Dabei findet eine große Wärmeentwicklung statt, und man verfährt am vorteilhaftesten unter Eiskühlung. Nach einer Stunde werden weitere 30 ccm Formalin hinzugefügt, gleichfalls unter guter Kühlung.

Die klare, syrupartige Flüssigkeit wird dann in eine Schale gegossen und mit Papier bedeckt an der Luft stehen gelassen, bis Kristallisation eintritt. Nach 1—2 Tagen ist die Ausscheidung sehr beträchtlich; die Kristalle wachsen strahlenförmig von einem Punkte aus und bilden im Laufe der Zeit ein filzartiges Gemenge. Nach 7—8 Tagen werden die Kristalle abgesaugt und die Mutterlauge wieder an der Luft stehen gelassen. Es findet alsbald eine zweite Ausscheidung statt. Dies kann wiederholt werden, bis die Flüssigkeit erschöpft ist. Die Ausbeute beträgt etwa 27 g.

[6]) K. A. Hofmann und Storm. B. 45, II. 1912 (1725).

Der Luftzutritt wirkt unter diesen Verhältnissen, wahrscheinlich durch den Kohlensäuregehalt, günstig, wie denn auch durch Ameisensäure- oder Essigsäure-Zusatz die Bildung sehr beschleunigt werden kann, freilich auf Kosten der Ausbeute. Fügt man nämlich eine Mischung von 20 ccm Formalin mit 10 g Ameisensäure bezw. 13 g Eisessig unter Eiskühlung zu 25 ccm Hydrazinhydrat, so beginnt schon nach wenigen Stunden die Ausscheidung der Kristalle, die aber im Maximum nur 8 g beträgt.

Der Luftzutritt ist aber nicht unbedingt erforderlich, und wenn man die Mengenverhältnisse etwas ändert, geht die Kristallbildung auch bei Luftabschluß vor sich. Wenn man nämlich 65 ccm Formalinlösung, statt wie oben angegeben 50 ccm, zu 50 ccm Hydrazinhydrat fließen läßt und nach einer Stunde weitere 35 ccm Formalin zugibt, dann kristallisiert das Tetraformaltrisazin auch im verschlossenen Kolben aus.

Die hier verwendeten Mengen entsprechen dem Mol.-Verhältnis: 1 Hydrazin : 1,2 Formaldehyd und geben eine Ausbeute von 28 g erster Kristallisation aus 50 ccm Hydrazinhydrat. Bei längerem Stehenlassen der Mutterlauge im offenen Schälchen kristallisiert noch eine zweite Ausbeute von ziemlich reinem Tetraformaltrisazin aus, entsprechend 15 g.

Aus Trioxymethylen 25 g und Hydrazinhydrat 35 ccm entsteht durch Lösen bei anfänglicher Kühlung und schließlichem Erhitzen auf dem Wasserbade während 4 Stunden dasselbe Azin in einer Ausbeute von 17 g. Es ist hierbei nötig, zuerst stark abzukühlen und das Hydrazin vorsichtig zuzugeben, denn die erst nach einigen Minuten eintretende Reaktion verläuft sehr heftig und schleudert unter Umständen den Inhalt des Kolbens heraus.

Zur Reinigung werden die Rohprodukte abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser und dann Alkohol ausgewaschen und umkristallisiert. Zu diesem Zweck werden die Kristalle in wenig Wasser gelöst und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gefällt. Doch bleibt ein großer Teil der Substanz in Lösung, und man verfährt zweckmäßiger, indem man die

Kristalle in wenig Wasser von ca. 60 ° C. auflöst, wenn nötig durch ein Heißwasserfilter filtriert, und die Flüssigkeit erkalten läßt. Nachdem die Kristallisation beendet ist, wird die Substanz entfernt und die Lauge im Exsikkator weiter eingeengt, um den Rest der Ausbeute zu gewinnen.

Die Löslichkeit des Tetraformaltrisazins steigt erheblich mit der Temperatur, aber zu hohe Temperaturen und andauerndes Erhitzen der wässrigen Lösung sind zu vermeiden, da eine Zersetzung der Substanz, welche sich als eine Trübung von polymerem Formalazin äußert, leicht eintreten kann.

Geringer Zusatz von Alkali erhöht die Beständigkeit der wässrigen Lösung so bedeutend, daß man in Gegenwart von $^1/_{10}$ n. Kalilauge auf dem Wasserbade eindampfen kann und dann alles Tetraformaltrisazin kristallisiert erhält.

Die Kristalle des Tetraformaltrisazins bilden seideglänzende, flache Nadeln, die bisweilen zentrisch gruppiert sind oder langgestreckte, an den Enden zugespitzte Platten von starker Doppelbrechung und paralleler Auslöschung. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd entweichen für 1 Mol. der Substanz, welche die Formel $C_4H_{12}N_6$ besitzt, 2 Mol. Wasser, wodurch die Kristalle undurchsichtig weiß werden. Schließlich zerfallen sie ganz zu einem Pulver, das sich leicht in Wasser löst. Läßt man dagegen die Kristalle im offenen Gefäß an der Luft stehen, so werden sie auch bald undurchsichtig, aber sie sind jetzt z. T. in das polymere Formalazin $(C_2N_2H_4)_n$ verwandelt worden und geben keine klare wässrige Lösung.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt im Vakuum merkbare Verflüchtigung.

Die durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigte Substanz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert.

0,1291 g Substanz: 0,1563 g CO_2 0,0947 g H_2O
0,1322 g „ 68,0 ccm N bei 21,5 ° C. u. 744 mm
0,1555 g „ 78,6 ccm N bei 22 ° C. u. 756 mm

Diese Daten entsprechen:

	1.	33,02 % C	8,15 % H	58,35 % N
	2.			58,12 % N
Ber. für $C_4H_{12}N_6$		33,33 % C	8,33 % H	58,33 % N

Da sich dieses Azin mit neutraler Reaktion leicht in Wasser auflöst (ca. 14 g auf 100 g Wasser, bei 28 ° C.), konnte durch Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht ermittelt werden:

1. Δ = 0,078 ° C. „ 0,1159 g „ „ 20 g „
2. Δ = 0,043 ° C. für 0,0554 g Subst. in 20 g Wasser

Dem 1. Wert entspricht ein Molekulargewicht von 120
„ 2. „ „ „ „ „ 137

Der Wert 137 stimmt mit dem für die Formel $C_4H_{12}N_6$ berechneten = 144 genügend überein.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr zeigt die vakuumtrockene Substanz bei ungefähr 225 ° C. beginnende Zersetzung. Sie wird zuerst gelb, dann braun und verschwindet allmählich ohne zu schmelzen unter Bildung von Dämpfen, die stark nach Blausäure riechen und an der Luft unter Verpuffung sich entzünden.

Die reine Substanz schmeckt süß.

Reaktionen des Tetraformaltrisazins mit Säuren, Alkalien und Oxydationsmitteln.

a) Gegen Säuren und Alkalien.

Eine wasserklare, farblose, frisch hergestellte Lösung von Tetraformaltrisazin wurde im Stickstoffstrom in einem Glasrohr eingeschmolzen und der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach mehreren Wochen war die Flüssigkeit völlig unverändert. Beim Abbrechen der Spitze wurde Luft hineingelassen, welche nach einiger Zeit eine Trübung verursachte. Ein gleicher Versuch mit kohlensäurefreier Luft statt Stickstoff ergab dasselbe Ergebnis.

Dies beweist, daß die Kohlensäure das wirksame Mittel ist, welches die Zersetzung des Tetraformaltrisazins bewirkt. Hierzu sind ganz geringe Mengen erforderlich, denn, wenn man eine Lösung in verschlossenem Gefäß stehen läßt, tritt nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag auf, bis ein Punkt erreicht wird, wo das Gemenge sich nicht weiter verändert. Es genügt jetzt Zutritt von frischer Luft, um wiederum eine beträchtliche Fällung hervorzubringen.

Dabei färbt sich die Lösung intensiv gelb, wahrscheinlich infolge einer teilweisen Oxydation zu hydrierten Tetrazinen, welche bekanntlich eine gelbe Farbe haben. Unreine Kristalle des Tetraformaltrisazins werden auch nach einiger Zeit an der Luft gelb. Leitet man Kohlensäure in die Lösung ein, so findet schon nach einigen Stunden eine Spaltung statt, wobei Hydrazin und rein weißes polymeres Formalazin gebildet werden. Essigsäure bewirkt diesen Zerfall sofort beim Erwärmen, viel langsamer in der Kälte.

Durch alle Säuren wird das Tetraformaltrisazinmolekül in 2 Mol. Formalazin und 1 Mol. Hydrazinsalz gespalten.

$$\begin{array}{l} HN-CH_2 \\ | \\ HN-CH_2 \end{array} \begin{array}{l} | \\ -N- \\ | \\ -N- \end{array} \begin{array}{l} | \\ CH_2-NH \\ \quad\quad | \\ CH_2-NH \end{array} = 2\,CH_2=N-N=CH_2 + NH_2-NH_2$$

Das Formalazin $CH_2 = N - N = CH_2$ polymerisiert sich dann zu dem weißen, in Wasser unlöslichen Produkt von Pulvermacher. Ist die Lösung stark sauer, z. B. 5—10 proz. schwefelsauer, so fällt kein polymeres Formalazin aus, sondern die Lösung bleibt klar gelb, indem wahrscheinlich das einfache Formalazin vorhanden ist. Beim Kochen zerfällt dieses in Stickstoff, Kohlensäure, Methan und andere Produkte. Auch bei längerem Kochen der nicht durch Alkalizusatz geschützten Lösung fällt das Formalazin ($CH_2 = N - N = CH_2$) aus, dessen Teilchen an den Rändern schwache Doppelbrechung zeigen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und analysiert. Er erwies sich als iden-

tisch mit dem von Pulvermacher[7]) beschriebenen Produkt und zeigte ein ähnliches Verhalten.

Beim Erhitzen entsteht sowohl aus dem Formalazin wie aus Tetraformaltrisazin in schwefelsaurer Lösung eine schöne, rotgelbe Lösung, aus der nach dem Eindampfen und Kochen mit Lauge 30,1—30,8 % Ammoniak mit etwas Methylamin[8]) gemischt entweichen, während bräunliche Stoffe zurückbleiben. Bei der Erwärmung findet gleichzeitig eine Gasentwicklung von ca. 5 % Stickstoff und ca. 3,5 % Kohlendioxyd statt.

Im schroffen Gegensatz zu der Empfindlichkeit gegen Säuren steht die Beständigkeit in alkalischer Lösung. Das Tetraformaltrisazin verträgt langes Erhitzen mit Alkalien, ohne daß Zersetzung stattfindet. Es kann, wie schon oben erwähnt, mit Ammoniak, Kalilauge oder Barytwasser auf dem Wasserbade eingedampft werden und kristallisiert wieder unverändert aus. Es findet dabei keine Abspaltung von Formiat statt.

b) Gegen Oxydationsmittel.

In saurer Lösung bewirkt die Oxydation einen Zerfall unter lebhafter Stoffentwicklung. Versuche, um durch Oxydation mittels salpetriger Säure zu Tetrazinen zu gelangen, blieben ohne Erfolg, da die Substanz gegen Säuren zu empfindlich ist. So findet totale Zerstörung statt, wenn man Stickstofftrioxyd in eine Lösung des Tetraformaltrisazins einleitet. Angesäuerte Natriumnitritlösung gibt sofort eine lebhafte Gasentwicklung und Ammoniumnitrit bewirkt auch in sehr großer Verdünnung eine plötzliche und so heftige Reaktion, daß Überschäumen erfolgt. Oxydierende Substanzen, sowie Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat bewirken einen ähnlichen Zerfall. Dagegen nimmt die weiter unten beschriebene Oxydation in alkalischer Lösung einen interessanteren Verlauf und

---

[7]) B. 26, 1893 (2360).
[8]) cf. Pulvermacher l. c. 2362.

liefert näheren Aufschluß über die Struktur des Tetraformaltrisazins.

Die oben bei der Säurespaltung des Tetraformaltrisazins erwähnte Reduktion von Hydrazin zu Ammoniak und Methylamin brachte die Frage auf, ob nicht etwa ein Teil des Stickstoffs in Tetraformaltrisazin als Ammoniakstickstoff vorhanden ist. Dies wäre an und für sich sehr wahrscheinlich, denn nach den Beobachtungen von Curtius, Darapsky und Müller[9]) wird Hydrazinsulfat beim Kochen mit Formalinlösung schließlich in Ammoniak übergeführt und es läßt sich in der wässrigen Lösung kein Hydrazin mehr nachweisen.

Die Entscheidung gelang durch Kochen mit Kaliumpermanganatlösung und 5 proz. Schwefelsäure, und Auffangen des durch die Reaktion freigesetzten Stickstoffs im Azotometer. Die energische Oxydation zerstört die Hydrazinreste, die quantitativ ihren Stickstoff abgeben, aber etwa vorhandenes Ammoniak würde durch die Schwefelsäure gebunden werden. Es wurde festgestellt, daß nach Absorption des aus dem Kaliumpermanganat mitentwickelten Sauerstoffs mit alkalischem Pyrogallol, 56,16 % Stickstoff und nach einem zweiten Versuch 58,18 % Stickstoff entwickelt wurden — statt der für $C_4H_{12}N_6$ berechneten 58,33 % Stickstoff. Da nun ein Kontrollversuch mit Hexamethylentetramin nur 0,75 % Stickstoff unter denselben Bedingungen ergab, und dieser Körper nach der Arbeit von Duden[10]) Ammoniak-Stickstoff enthält, indem die drei Wasserstoffatome durch Methylengruppen ersetzt worden sind, kann das Tetraformaltrisazin keinen Ammoniak- sondern nur Hydrazin-Stickstoff enthalten.

In alkalischer Lösung werden zwei von den Hydrazingruppen viel leichter oxydiert als die dritte. Die abgewogene Substanz wurde in einem kleinen Kolben mit etwas Wasser benetzt. Nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure wurde zuerst 10 proz. Kalilauge durch einen Tropftrichter zugegeben

[9]) C. 1906. 2² (1826).
[10]) Lieb. Ann. 288 (218).

und dann sofort eine kalt gesättigte Kaliumpermanganatlösung. Das entwickelte Gas wurde in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und nachher durch alkalisches Pyrogallol von Sauerstoff befreit. Das Mittel von mehreren Versuchen ließ erkennen, daß 37,9 % Stickstoff freigesetzt wurden, während ⅔ des Gesamtstickstoffs 38,88 % ausmachen. Mit 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd und 5 proz. Sodalösung werden in der Hitze gleichfalls 37,8 % Stickstoff (nach Absorption des Sauerstoffs mit Pyrogallol) entwickelt. Wie ein Kontrollversuch ergab, liefert Hydrazinhydrat unter gleichen Bedingungen fast allen Stickstoff gasförmig. Bei allen diesen Versuchen wurde dieselbe Methode und zwar Verdrängung der Luft durch einen Kohlensäurestrom verwendet.

Demnach ist eine Hydrazingruppe völlig an Kohlenstoff gebunden, während zwei Hydrazingruppen noch oxydierbaren Wasserstoff enthalten. Da freies Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung und auch überschüssiges Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur nach 8 Tagen keine Veränderung bewirken, muß man annehmen, daß die Formaldehydgruppen völlig abgesättigt sind. Berücksichtigt man noch, daß der Formaldehyd in wässriger Lösung als Hydrat $H_2C(OH)_2$ vorliegt, was von mir auch durch die Messung der Leitfähigkeit in destilliertem Wasser und ätzalkalischer Lösung bestätigt wurde, so kommt man zu der Strukturformel

$$\begin{array}{ccccccc} HN & - & CH_2 & - & N & - & CH_2 - NH \\ | & & | & & | & & | \\ HN & - & CH_2 & - & N & - & CH_2 - NH \end{array}$$

in der zwei völlig hydrierte Tetrazinringe kondensiert vorliegen. Der Körper kann also als ein Bis-Hexahydrotetrazin aufgefaßt werden.

Die sonst noch mögliche Formel mit der mittelständigen N — N - Gruppierung:

$$\begin{array}{ccccc} HN - CH_2 & \diagdown & & \diagup & CH_2 - NH \\ | & & N - N & & | \\ HN - CH_2 & \diagup & & \diagdown & CH_2 - NH \end{array}$$

würde zwei Triazolringe enthalten. Sie scheidet aus wegen

der enormen Empfindlichkeit des Tetraformaltrisazins gegen die schwächsten Säuren. Auch sollte man erwarten, daß durch Reduktion eine Spaltung zwischen den mittleren Stickstoffatomen möglich sei, aber das Tetraformaltrisazin wird in wässriger Lösung durch Natriumamalgam nicht angegriffen.

Für die von mir gewählte Formel spricht auch die Oxydierbarkeit mittels Hydroperoxyd oder Bleidioxyd in schwach alkalischer Lösung zu schön rotgelben bezw. bräunlichroten Lösungen, da ja die nicht völlig hydrierten Tetrazine sich meist durch rote Farbe auszeichnen. Diese Oxydationsprodukte sind ziemlich unbeständig und scheiden unter Stickstoffverlust allmählich das unlösliche weiße polymere Formalazin von Pulvermacher ab.

Auch durch Äthylnitrit wird nach vorausgehender Rotgelb-Färbung diese Zersetzung bewirkt.

Jod in alkalischer Lösung bewirkte keine sichtbare Reaktion. Bromwasser wurde sofort entfärbt und es fand eine lebhafte Gasentwicklung statt. Beim Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit blieb ein ganz winziger Rest zurück; es fand also keine Bromierung statt, sondern nur Zerstörung des Moleküls.

In alkalischer Lösung entstand nach der Zugabe von Bromwasser eine tiefrote Lösung; besser wirkte das Kaliumhypochlorit.

2 g Tetraformaltrisazin wurden in 30 ccm 10 proz. Kalilauge in der Kälte gelöst. Dann wurden 50 ccm einer ca. 4 proz. Kaliumhypochloritlösung unter Eiskühlung zugegeben; die Flüssigkeit färbte sich alsbald rot und nahm im Laufe des Tages eine schöne Permanganatfarbe an. Dabei findet eine Gasentwicklung statt und das Tetraformaltrisazin wird zum größten Teil zersetzt.

Ein quantitativer Versuch ließ erkennen, daß der größte Teil des Stickstoffs freigesetzt wird, aber es ist trotzdem anzunehmen, daß wenigstens z. T. Tetrazin gebildet wird.

Interessant ist die Tatsache, daß Tetraformaltrisazin durch den elektrischen Strom anodisch zu oben erwähntem Tetrazinderivat oxydiert werden kann. Bei der Elektrolyse einer stark alkalischen 3 proz. Tetraformaltrisazinlösung bei 12 Volt Spannung und $^1/_{10}$ Ampère Stromstärke erhält man an der Anode bald eine braunrote Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine weinrote Farbe annimmt. Beim Umschalten des Stromes wird die Anodenflüssigkeit entfärbt und an der neuen Anode tritt die Färbung auf.

Die Elektrolyse wurde in einem U-Rohr mit engem Verbindungsstück vorgenommen und mit Elektroden von großer Oberfläche, d. h. bei geringer Stromdichte ausgeführt.

Wasserstoffsuperoxyd bewirkt in der Kälte keine sichtbare Veränderung, jedoch findet beim Erwärmen einer konzentrierten Tetraformaltrisazinlösung mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd eine lebhafte Gasentwicklung statt, wobei die Flüssigkeit eine intensiv kanariengelbe Farbe annimmt. Der Farbstoff ist gegen Säuren beständig und löst sich etwas in Äther und Alkohol.

Ueber den Vorgang der Bildung von Tetraformaltrisazin.

Der Entstehung von Tetraformaltrisazin aus Formalin und Hydrazin geht die Bildung einer leicht flüchtigen Verbindung voraus. Denn ein Gemisch von Hydrazinhydrat und Formalin verliert beim Stehen im Vakuum in großen Mengen eine flüchtige Substanz, welche an den Wänden des Exsikkators auskristallisiert. Da die Reaktion von Hydrazin auf Formalin sofort unter großer Wärmeentwicklung [11]) stattfindet, muß angenommen werden, daß auch das erste Produkt nicht nur ein

[11]) cf. pag. 42, Wärmemessung bei der Einwirkung von Hydrazin auf Formalin.

Gemisch, sondern eine Verbindung der Komponenten ist. Versuche, diesen Körper zu isolieren, ergaben, daß bei der Vakuumdestillation und Auffangen des Destillats in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung eine zähe Flüssigkeit übergeht, welche nach einigen Tagen eine beträchtliche Kristallisation von Tetraformaltrisazin zeigte. Dabei wurde bemerkt, daß einige Tropfen, die sich an den Wänden des Destillierkolbens verdichtet hatten, eine schöne rote Färbung annahmen. Da nun das Hydrazin ein sehr starkes Lösungsvermögen gegen Glas aufweist, war zu schließen, daß die Farbe durch den Austritt von Alkali aus dem Glas bewirkt worden ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dadurch bewiesen, daß der Rückstand, welcher nach beendigter Destillation im Kolben zurückblieb, mit Kalilauge nach mehreren Stunden eine prächtige rote Farbe gab. Beim Schütteln mit Kali- oder Natronlauge färbte sich das Gemisch alsbald gelb, dann braun und im Laufe von etwa 2 Stunden wechselte die Farbe von dunkelweinrot zu violett und blieb dann intensiv purpurrot.

Es ist zu erwähnen, daß das Destillat denselben Farbenwechsel mit Alkali zeigte, aber viel langsamer, und das zuletzt erreichte Rot nicht so intensiv war, wie bei dem Rückstand.

Die Destillation wurde bei einer Temperatur von 30 bis 35 ° C. und einem Druck von 15 bis 18 mm Quecksilber ausgeführt. Nach 3 Stunden blieben von einem ursprünglichen Gemisch von 30 ccm Hydrazinhydrat und 40 ccm Formalin 22 ccm im Destillierkolben zurück; 28 ccm gingen über und wurden in einer auf — 13 ° C. gekühlten Vorlage aufgefangen. Da nun weder Hydrazinhydrat, Formalin, noch das polymere Formalazin, Formalhydrazin oder Tetraformaltrisazin ein ähnliches Verhalten gegen Kalilauge aufweisen, ist es klar, daß ein anderer Körper vorliegt. Versuche mit Baryumhydroxyd und Calciumhydroxyd an Stelle der Kalilauge ergaben, daß auch in diesem Falle eine Färbung auftritt, jedoch ist sie lange nicht so intensiv und die Lösung nimmt höchstens eine

schwach rosa Farbe an. Thalliumhydroxyd oder Ammoniak bewirkten keine sichtbare Veränderung.

Beim Eindampfen im Vakuum wird die purpurgefärbte Lösung intensiv indigoblau und liefert einen dunklen, fast undurchsichtigen Rückstand. Dieser wurde mit einer Schale, die mit kaltem Wasser gefüllt war, zugedeckt, auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei wurde der Rückstand mißfarbig, zuerst gelb, dann braun und es kondensierten sich einige rosa gefärbte Tropfen auf der Schale. Der Farbstoff ist also teilweise flüchtig; er ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Im verschlossenen Gefäß sind die farbigen Lösungen unbegrenzt haltbar, aber beim Stehen an der Luft verblassen sie und werden schließlich ganz farblos. Dies ist der Umwandlung von Alkali in Karbonat durch den Kohlensäuregehalt der Luft zuzuschreiben und kann durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung schneller bewirkt werden. Zusatz von Essigsäure und Mineralsäuren vernichtet die Farbe augenblicklich und gibt eine nur schwach gelbe Flüssigkeit. Beim Wiederalkalischmachen kehrt die rote Farbe langsam zurück. Der Farbstoff ist überhaupt nur in starker natron- oder kali-alkalischer Lösung beständig und auch nur löslich in Flüssigkeiten, die gleichzeitig Alkali lösen.

Versuche, die Substanz zur Kristallisation zu bringen, blieben ohne Erfolg. Beim Eindampfen der stark gefärbten Lösungen wurden nur schmierige Rückstände erhalten, meistens von intensiver Farbe: tintenblau oder permanganatrot.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, entsteht bei der Einwirkung von Formalin auf Hydrazinhydrat vor dem Tetraformaltrisazin eine flüchtige Verbindung, die in alkalischer Lösung an der Luft intensive Färbung annimmt. Zu diesen gefärbten Lösungen gelangt man auch direkt, wenn man die Komponenten ungefähr im Verhältnis von 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. $N_2H_4 \cdot H_2O$ in alkalischer Lösung bei Luftzutritt aufeinander wirken läßt. 12 g Ätznatron in 50 ccm Wasser

gelöst, wurden zu 50 ccm Formalin zugegeben und das Ganze in Eis gekühlt. Dann wurden 30 ccm Hydrazinhydrat vorsichtig zugetropft und das Gemisch einige Stunden stehen gelassen. Jetzt wurde bei gewöhnlicher Temperatur ein Luftstrom durchgesaugt. Nach ca. 1 Stunde wurde die Flüssigkeit schwarzviolett und dunkelte schnell nach. Es fand ein Farbenumschlag statt, und nach 2 Stunden war sie rein blau. Die Farbe ist so intensiv, daß die Lösung ganz undurchsichtig erscheint. Wo sie die Wände des Gefäßes benetzte, zeigte sie sich als weinrot. Stellt man jetzt den Luftstrom ab und läßt das Gemisch verschlossen stehen, dann verblaßt die Farbe und nach einem Tage ist sie hellgrün. Erneutes Durchleiten bringt schnell die violette Farbe hervor. Dieser Vorgang kann häufig wiederholt werden. Durch abwechselnde Luftoxydation und Absperrung des Luftstromes kann man nach Belieben die Färbung hervorrufen oder zum Verschwinden bringen. Erst nach anhaltendem Durchleiten während 8 oder 9 Tagen bleibt die Farbe bestehen. Ganz geringe Mengen von Sauerstoff genügen, um das farblose Gemisch von Formalin, Hydrazin und Natronlauge zu färben. Ein Lüften des Stopfens und der darauffolgende Sauerstoffzutritt hat schon den erwähnten Erfolg.

Die quantitative Untersuchung ergab, daß 5 ccm eines Gemisches, bestehend aus 50 ccm Formalin, 30 ccm Hydrazinhydrat und einer Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser 1. 64,10 ccm, 2. 65,12 ccm, 3. 66,12 ccm Sauerstoff bei 0 ° C. und 760 mm absorbieren. Die Versuche wurden in einer mit Glaswolle gefüllten Flasche, die mit einer Hempelbürette verbunden war, ausgeführt. Der ganze Apparat wurde mit Sauerstoff gefüllt und das oben erwähnte Gemisch aus einer Pipette zugegeben. In der ersten Zeit ist die Absorption am größten: nach 2 Stunden 44 ccm, nach 5 Stunden 63 ccm. Die letzten Kubikzentimeter wurden sehr langsam absorbiert. Zum Schluß enthielt die Flasche eine äußerst tiefblau gefärbte Lösung, die stark nach Methylamin roch. Schüttelt man diese Flüssigkeit mit etwas Kohlensäure in einem großen Kolben,

so schlägt die Farbe in eine schöne rote Nuance um. Überschüssiges Kohlendioxyd bewirkt rasch eine fast vollständige Entfärbung.

Formalin wirkt auf die Farblösung unter Wärmeentwicklung ein, wobei etwas Gas frei wird und die blaue Farbe in rot umschlägt. Nach einigen Stunden ist die Lösung farblos und die Farbe kommt beim Luftdurchleiten nicht wieder zurück. Hydrazin wirkt viel langsamer, aber nach 3 Tagen wurde die Flüssigkeit auch entfärbt.

Es gelang mir nicht, diesen intensiv gefärbten Körper rein zu analysieren, auch lagen weit ausgedehnte Versuche, dieses Ziel zu erreichen, außerhalb des Themas der vorliegenden Dissertation. Doch deuten manche Anhaltspunkte darauf hin, daß der Farbkörper den Tetrazinen nahesteht, so die Farbe selbst und auch die Flüchtigkeit, denn das Tetrazin von Curtius[12] $HC\left\langle{N-N \atop N=N}\right\rangle CH$ bildet dunkelrote Prismen und liefert einen purpurroten Dampf. Die spektroskopische Untersuchung des roten Farbstoffes in wässriger und alkoholischer Lösung zeigte eine gewisse Übereinstimmung mit den für das freie Tetrazin von Curtius angegebenen Daten. Das schärfste Spektrum lieferte die abfiltrierte alkoholische Lösung: In großer Verdünnung, so daß die Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt war, verschwand der violette Teil des Spektrums, bei zunehmender Konzentration trat ein Band im Grün auf, welches sich verbreitete, bis fast alles Grün verschwunden war; dann verschwand das Gelb, das Orange und zum Schlusse wurde nur Rot durchgelassen.

Mein Farbkörper ensteht, wie orientierende Einzelversuche zeigten, am ausgiebigsten, wenn 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. $N_2H_4 \cdot H_2O$ in alkalischer Lösung wirkt. Nach den weiter unten mitgeteilten kalorimetrischen Bestimmungen tritt hierbei eine so beträchtliche Wärmemenge auf, daß man annehmen darf, es vereinigt sich der ganze Sauerstoff des Formaldehyds mit Wasserstoff aus dem Hydrazin zu Wasser.

---

[12]) B. 40, 1907 (84).

Dieser Vorgang führt dann wohl zu dem hydrierten Tetrazin $CH_2 \left\langle {NH - NH \atop NH - NH} \right\rangle CH_2$, aus dem weiterhin das Tetraformaltrisazin hervorgeht nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} HN - CH_2 - N\,H + HO\,CH_2\;\;OH\;\;H\,NH \\ \;| \qquad\qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ HN - CH_2 - N\,H + HO\,CH_2\;\;OH\;\;H\,NH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} HN - CH_2 - N - CH_2 - NH \\ \;| \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ HN - CH_2 - N - CH_2 - NH \end{array} + 4\,H_2O$$

Nimmt man nun an, daß die NH — NH - Gruppen, die ja auch in Tetraformaltrisazin unter Auftreten von Färbungen oxydierbar sind, in dem einfachen hydrierten Tetrazin schon durch den Sauertsoff oxydiert werden, so gelangt man zu der Auffassung, daß der gefärbte Körper die Struktur $CH_2 \left\langle {NH - NH \atop N = N} \right\rangle CH_2$ besitzt, womit auch der Sauerstoffverbrauch annähernd stimmt. Die Cromophorgruppe ist dann hier die auch in den Tetrazinen wirksame Azogruppe.

Im Einklang mit dieser Auffassung steht das Verhalten des gefärbten Körpers gegen alkalische Reduktionsmittel, wie Devarda'sche Legierung oder Hydrosulfit. Die Lösungen werden entfärbt, oxydieren sich aber wieder an der Luft.

Verhalten des Tetraformaltrisazins gegen Metallsalzlösungen.

Bekanntlich ist das Hydrazin eines der stärksten Reduktionsmittel, die wir kennen [13]). In alkalischer Lösung wird Kuprisalz zu metallischem Kupfer reduziert [14]). Gold, Silber, Quecksilber und die Metalle der Platingruppe, Ruthenium,

[13]) Curtius u. Jay. J. f. Pr. Ch. 39 (43).

[14]) Jannasch u. Biedermann.

Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin werden alle aus ihren Salzlösungen als Elemente gefällt, Selen und Tellur werden gleichfalls gefärbt, Ferrisalz wird in saurer Lösung zu Ferrosalz reduziert und Molybdäntrioxyd geht beim Abrauchen mit Hydrazin in das Dioxyd über [15]).

Das Tetraformaltrisazin zeigt ein sehr ähnliches Verhalten, aber die Reduktionskraft ist etwas modifiziert und tritt nicht mehr so intensiv zutage. So erhält man beim Zugeben von einer Tetraformaltrisazinlösung zu Kupfersulfatlösung zuerst eine grüne Flüssigkeit, welche ihre Farbe rasch in gelb ändert, dann tritt eine braune Fällung ein. War die Kupferlösung heiß, so fällt sofort ein braunvioletter Niederschlag aus und die überstehende Flüssigkeit nimmt eine rotbraune Farbe an. In ammoniakalischer Lösung findet zuerst eine schnelle Entfärbung statt, bis die anfangs tiefblaue Flüssigkeit beinahe farblos wird. Nach einigem Stehen fällt ein schwarzbrauner Niederschlag aus; beim Erwärmen wird die Lösung smaragdgrün und es entsteht ein unansehnlicher brauner Niederschlag. Fehlingsche Lösung wird sofort reduziert.

Silbernitrat im Überschuß fällt aus der wässrigen Lösung einen weißen flockigen Niederschlag, der aber sehr unbeständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 15 Minuten gelb färbt. Die Farbe wird bald dunkler und es setzt sich ein prachtvoller, fest an den Glaswänden haftender Silberspiegel ab. Beim Erwärmen geht der Vorgang viel schneller vor sich, aber man erhält auch dann sehr gute Spiegel. Die Ausfällung des Silbersalzes findet nur in Lösungen statt, worin der Silber- und Tetraformaltrisazingehalt ungefähr *2 %* beträgt. In ganz verdünnter Lösung sieht man zuerst gar keine Veränderung, aber nach einigen Minuten oder Stunden, je nach der Konzentration, wird die Flüssigkeit allmählich rotbraun im durchfallenden Lichte, grün fluoreszierend im auffallenden Lichte. Bei einem Silbergehalt von *0,2 %* findet noch langsame aber gute Spiegelbildung von rein weißer Farbe statt.

Die große Neigung des Tetraformaltrisazins zur Spiegel-

[15]) Curtius u. Schrader. J. f. Pr. Ch. 50 (321).

bildung ist eine von seinen auffallendsten Eigenschaften; wenn die Glasgefäße einigermaßen sauber sind, erhält man stets auch bei raschem Erhitzen die schönsten Silberspiegel. In verdünnter Lösung findet zuerst die Bildung eines Silberkolloids statt, welches sich an den Glaswänden in zusammenhängender Form abscheidet. Kohlschütter[16]) hat gezeigt, daß, wenn gasförmiger Wasserstoff auf gelöstes Silberoxyd einwirkt, ein Metallsol entsteht, und ferner, daß die Reaktion nach der Art gewisser Gasreaktionen (Nebelbildung) vorwiegend oder ausschließlich an der Gefäßwand vor sich geht. Hier findet offenbar ein ähnlicher Vorgang statt. Die Oberflächenwirkung des Glases kondensiert die äußerst feinen Teilchen des Metallsols und bietet ihnen Gelegenheit, sich als Spiegel auszuscheiden.

Versetzt man eine verdünnte Silbernitratlösung mit Tetraformaltrisazin und fügt man gleich danach einige Tropfen Kalilauge zu, so tritt sofort eine Fällung von metallischem Silber auf, die als schweres schwarzes Pulver zu Boden sinkt.

Goldsalze werden sehr leicht reduziert und geben gut filtrierbare Niederschläge von braunroter Farbe.

In neutraler Lösung gibt Quecksilberchlorid schon in der Kälte ein beständiges Doppelsalz; dieses bildet ein weißes Pulver, das sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure kaum löst und durch Natronlauge oder Ammoniak unter Quecksilberausscheidung sofort zerfällt. Zu der Herstellung wurde ein großer Überschuß von Quecksilbersalz verwendet: 600 ccm einer gesättigten Lösung auf 1,5 g Tetraformaltrisazin. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, mit viel Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert. Die Quecksilberbestimmung erfolgte durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Bombenrohr auf 140 ° C. Die Chlorbestimmung durch Schmelzen mit einem Gemisch von 1 Teil Kaliumnitrat und 8 Teilen Natriumkarbonat, und der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt.

---

[16]) Zeitschrift f. Elektrochemie, 14, 1908 (S. 49—63).

0,1265 g Substanz: 0,0923 g HgS
0,1648 g „ 0,1435 g AgCl
0,2370 g „ 18,63 ccm N bei 21 ° C. u. 758 mm
für $C_4H_{12}N_6 \cdot 3\,HgCl_2$

Ber.	62,76 %	Hg	22,21 %	Cl	8,78 % N
Gef.	62,90 %	Hg	21,64 %	Cl	9,10 % N

Erhitzt man das trockene Pulver an einem Punkte, so schreitet die Zersetzung fort unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Bei 100 ° C. tritt schon Gelbfärbung auf; bei 200 ° C. fortschreitende Zersetzung. Die Zusammensetzung dieses Quecksilbersalzes ergibt eine Bestätigung der Formel für Tetraformaltrisazin.

Eine alkalische Lösung des Reagenses zersetzt Quecksilbersalze sofort unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber. In neutraler, ammoniakalischer und natronalkalischer Lösung von selenigsaurem Natrium findet in der Kälte eine Reduktion statt; dagegen fällt in saurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur das Selen als hellroter Niederschlag aus, welcher sich beim Erwärmen gut zusammenballt und gut filtrierbar wird. Neutrale und ammoniakalische Selenitlösungen geben beim Erwärmen zuerst eine hellrote Trübung, die bald in eine violette Fällung übergeht. Aus natronalkalischen Lösungen fällt das Selen mit Tetraformaltrisazin nicht aus.

Tellurige Säure zeigt sich als viel beständiger und gibt in neutraler, ammoniakalischer und natronalkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erwärmen keinen Niederschlag. Saure Lösungen geben bei sehr langem Kochen eine schwarze, aber unvollständige Fällung von elementarem Tellur. Molybdat wird in alkalischer Lösung nicht wesentlich verändert, auch nach langem Erwärmen auf dem Wasserbad. Zusatz von Ammoniumchlorid gibt tief indigoblaues Molybdänoxyd. Wolframat wird durch Tetraformaltrisazin in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung nicht reduziert. In schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat oder Ammoniumchlorid findet eine weiße Fällung statt, welche aber sehr unvollständig ist. Uransalze geben in neutraler

Lösung beim Erhitzen einen gelben flockigen Niederschlag, welcher leicht grau oder braun wird und sich zur quantitativen Bestimmung von Uran, wie später gezeigt wird, sehr gut eignet. Eisen, Kobalt und Nickel bilden mit dem Azin schmutzig grüne, braune oder blaue Körper.

Palladium wird als gut haftender Spiegel ausgeschieden, wenn die Reduktion in ammoniakalischer Lösung erfolgt. In natronalkalischer Lösung fällt es aus als schwarzes Pulver, welches sich beim Erwärmen zu einem Schwamm zusammenballt. Kaliumrutheniumchlorid gibt sofort in der Kälte eine tiefbraune Flüssigkeit, die bei langem Kochen kein Ruthenium absetzt. Siedende ammoniakalische und natronalkalische Lösungen nehmen eine gelbbraune bezw. grünbraune Farbe an, aber es fällt kein Metall aus. In salzsauren Lösungen erhält man gleichfalls klare, gelbbraune Flüssigkeiten. Iridiumtrichlorid erwies sich als bedeutend schwerer reduzierbar und gab erst beim Kochen mit Alkali und Tetraformaltrisazin ein dunkelbraunes Sol, aber keine Fällung. Die gekochte ammoniakalische Lösung wurde hellgelb und blieb ganz klar. Natriumrhodiumchlorid fällt teilweise als gelber Niederschlag aus, der sich aber beim Kochen unter Gasentwicklung wieder auflöst. In ammoniakalischer Lösung entsteht keine Reduktion, auch nicht beim Kochen. Mit Kalilauge in der Wärme wird ein intensiv braunes Sol gebildet, das sehr beständig ist und kein Metall absetzt.

Osmiumlösungen werden sofort zu Metall reduziert, welches aber in äußerst feiner Verteilung ausfällt und nach tagelangem Stehen und andauerndem Kochen sich nicht absetzt. Doch ist es, wie später gezeigt wird, möglich das Tetraformaltrisazin unter anderen Bedingungen zur quantitativen Bestimmung von Osmium zu verwenden. Platinsalze dagegen werden nur nach langem Erhitzen reduziert und liefern dann ein unbeständiges Sol.

In stark saurer Lösung wird Cerisalz unter lebhafter Gasentwicklung zu Cerosalz reduziert und gleichfalls Ferri- zu Ferrosalz.

In der Platingruppe tritt besonders auffällig die Verschiedenheit des Reduktionsvermögens zwischen Hydrazin und Tetraformaltrisazin hervor.

Wie in dem quantitativen Teil der Arbeit bewiesen wird, eignet sich das Azin vorzüglich zu der Bestimmung einer Reihe der Metalle und Nichtmetalle. Trotzdem kann man unter gewissen Bedingungen sehr beständige Kolloidlösungen der Metalle erhalten, die sich monatelang unverändert aufbewahren lassen und nach langem Erhitzen auf dem Wasserbade nur einen geringen Teil des Metalls absetzen. Alkalizusatz ist besonders günstig für die Kolloidbildung.

So erhält man aus einem Gemisch von:

20 ccm einer 0,4 %igen Platinlösung
20 ccm Wasser
3 Tropfen 10 %iger Kalilauge
6 ccm einer 2 %igen Tetraformaltrisazinlösung

eine tiefbraune Flüssigkeit, die nach 5 Monaten noch vollkommen klar war; sie verträgt langes Kochen, ohne daß dabei Metallausscheidung stattfindet und nach Reinigung durch Dialyse erwies sie sich als vollkommen haltbar. Auch durch den Einfluß des Lichtes wird diese kolloidale Lösung nicht verändert. Wie Gutbier und Hofmeier[17]) gezeigt haben, liefert Hydrazin kolloidales Platin nur nach Zusatz von Gummiarabicum als Schutzkolloid. Bei Tetraformaltrisazin genügt die Anwesenheit von Alkali. In stark alkalischen Lösungen kann man den Platingehalt noch wesentlich steigern, und man erhält dann schöne, vollkommen klare rotbraune Kolloide.

Mit Tetraformaltrisazin geben Rhodium-, Ruthenium-, Iridium- und Osmiumsalze unter den Verhältnissen, wo Reduktion stattfindet, stets dunkle Sole, die das Metall sehr schwierig abgeben.

Bei langem Stehen an der Luft wird das Osmium allmählich aus den kolloidalen Lösungen ausgeschieden, aber das rührt von der Umwandlung des Reduktionsmittels in das polymere Formalazin her, welches dann das Metall bindet.

---

[17]) J. f. Prakt. Ch. 71 (452).

Eine Lösung, die hergestellt wurde aus:

50 ccm einer 0,1 %igen Osmiumtetroxydlösung
1 ccm einer 10 %igen Kaliumhydroxydlösung
10 ccm einer 2 %igen Tetraformaltrisazinlösung

zeigte nach fünf Monaten gar keine Fällung. Die Farbe war so intensiv braunschwarz, daß die Flüssigkeit ganz undurchsichtig erschien, sie war jedoch vollkommen klar und zeigte bei der Dialyse kolloidale Eigenschaften. Auch gegen Kochen war sie sehr beständig.

Gold und Silber geben schön gefärbte Kolloide, doch gelang es nicht, sehr haltbare Lösungen des kolloidalen Goldes von großer Konzentration zu erhalten, da sie nach und nach alles Gold als rotbraunen Niederschlag absetzen; jedoch erwies sich eine Lösung bestehend aus:

30 ccm einer 0,1 %igen Goldlösung
300 ccm Wasser
2 ccm 10 %iger Kalilauge
20 ccm einer 2 %igen Tetraformaltrisazinlösung

als äußerst haltbar.

Sie verträgt starkes Einengen in der Siedehitze, ohne eine Spur Gold auszuscheiden. Man kann sogar die Kolloidlösungen in siedender Lösung darstellen. Bei der Dialyse fällt ein Teil des Metalls aus, was der Entfernung des Alkalis zuzuschreiben ist.

In neutraler Lösung von großer Verdünnung gibt Silber grün fluoreszierende Flüssigkeiten, die im durchfallenden Lichte rein rot erscheinen. In Lösungen, die über 0,04 % Silber enthalten, findet immer nach einiger Zeit eine teilweise Ausscheidung als Spiegel statt.

Am haltbarsten war folgende Zusammensetzung:

10 ccm einer 2,5 %igen Silbernitratlösung
500 ccm Wasser
5 ccm einer 3 %igen Tetraformaltrisazinlösung.

Zunächst bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos; aber nach ca. einer Stunde tritt Bräunung auf. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und zum Schluß bleibt eine klare, haltbare

kolloidale Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie sehr beständig, aber beim Kochen wird nach einiger Zeit das Silber als schwarzes Pulver ausgeschieden; im Dialysator ließ das Kolloid sich reinigen, ohne daß Ausflockung stattfand.

Es sei noch erwähnt, daß das Azin augenblicklich eine angesäuerte Kaliumjodatlösung zu Jod reduziert, wobei eine Gasentwicklung stattfindet. Bromat gibt beim Ansäuern erst nach einigen Minuten freies Brom., welches die Flüssigkeit braun färbt. Chlorat unter gleichen Bedingungen bleibt scheinbar unverändert; erst beim Kochen entwickelt sich ein Gasgemisch von Chlor und Stickstoff. Nach den Angaben von Schlötter [18]) reduziert Hydrazin Bromat zu Bromid, nicht zu Brom.

Schwach alkalische Lösungen von Tetraformaltrisazin geben beim Erwärmen mit Ferrocyankaliumlösungen eine prächtig purpur gefärbte Flüssigkeit, die nach wochenlangem Stehen ihre Farbe unverändert behält. Sehr empfindlich ist sie gegen Säuren, die einen Farbenumschlag ins Rote bewirken. Alkalizusatz bringt die violette Farbe zurück, Säureüberschuß wandelt sie wiederum in Rot um. Merkwürdig dabei ist, daß Essigsäure den Umschlag nicht bewirkt; Oxalsäure dagegen wohl. Die angesäuerte Lösung wird beim Stehen braun, später grün, und es fällt nach einiger Zeit ein grüner Niederschlag aus. Dabei tritt auch ein deutlicher Cyangeruch auf. Zusatz von Alkohol zu der violetten Lösung fällt anorganisches Salz als seideglänzenden Niederschlag aus. Der Farbstoff bleibt in Lösung. Er ist unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform.

Eine verdünnte Ferricyankaliumlösung gibt auch nach längerem Kochen die Purpurfärbung. Es geht aber eine lebhafte Gasentwicklung voran, wobei das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird. In konzentrierter Lösung gibt Ferricyankalium mit Tetraformaltrisazin in Anwesenheit von etwas Alkali schon in der Kälte eine starke Gasentwicklung und schwache Rotfärbung der Flüssigkeit. Nitroprussidnatrium gibt beim Erwärmen mit Tetraformaltrisazin zuerst eine tiefrote Lösung,

[18]) Z. f. Anorg. Ch. 37 (164).

die bald dunkler wird, bis sie fast schwarz erscheint. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird die Flüssigkeit intensiv tintenblau und setzt nach einiger Zeit einen lasurblauen Niederschlag ab.

In dieser Hinsicht steht das Tetraformaltrisazin einzig da. Gibt es doch kaum eine andere organische Verbindung, die durch einfache Reaktionen eine so reichhaltige Farbenskala erhalten läßt.

Verwendung des Tetraformaltrisazins in der quantitativen Analyse.

Gold.

Wie schon erwähnt, wird Gold aus seinen Salzlösungen in Gegenwart von Alkali mit Leichtigkeit und vollständig ausgefällt.

Zur quantitativen Bestimmung wurde eine Goldlösung durch Lösen des reinen Metalls in Königswasser hergestellt und die Reduktion in einer Konzentration von etwa 0,1 % Gold ausgeführt. 10 ccm einer 10 %igen Ätznatronlauge und 20 ccm einer Tetraformaltrisazinlösung von 6,25 g auf 250 ccm Wasser wurden dann zugegeben. Es findet sofort eine schwarze Fällung statt, die beim Erwärmen rötlich wird und sich zu einem Schwamm zusammenballt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, heiß ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter verbrannt.

Gef. 1. 0,2014 g Au

Theoretischer Wert 0,2006 g Au

Gef. 2. 0,2010 g Au.

Ein Versuch mit einer Platinlösung ergab unter denselben Bedingungen zuerst keine Fällung; nach 10 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Reduktionsmittel zum Teil in das polymere Formalazin übergeführt, und es reißt dann 0,0032 g Platin mit sich.

Die Trennung des Goldes von Platin scheitert an dieser Eigenschaft des Platins mit vorhandenen Niederschlägen auszufallen. So werden mit dem Golde wechselnde Mengen von

Platin mitgerissen und die geglühte Ausscheidung erscheint dann schwarz statt braunrot.

Jannasch und Mayer[19]) haben dieselbe Beobachtung bei der Trennung dieser Metalle mittels Hydrazin gemacht.

Selen.

Die quantitative Bestimmung des Selens gibt sehr gute Resultate. Eine Lösung von selenigsaurem Natrium wurde mit 10 ccm einer 3 %igen Tetraformaltrisazinlösung versetzt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis der anfangs äußerst fein verteilte Niederschlag von Selen sich gut abgesetzt hatte, was ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Dann wurde im Gooch-Tigel abfiltriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte und im Trockenschrank bei 100 ° C. getrocknet.

Gef. 1. 0,0923 g Selen
Gef. 2. 0,0925 g Selen

Ein Kontrollversuch ergab nach Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure 0,0925 g Selen.

Uran.

Uranylsalze geben mit Tetraformaltrisazin eine schwach gelbe Fällung, welche sich sehr gut heiß abfiltrieren läßt und nach Glühen vor dem Gebläse reines Uranoxydoxydul hinterläßt. Verwendet wurde eine Uranylnitratlösung.

Die Fällung geschieht am besten in neutraler Lösung, da der Niederschlag in alkalischen Flüssigkeiten bräunlich und etwas kleisterartig wird und sich dann nicht gut auswaschen läßt. Nach Verdünnung, so daß ca. 0,1 g Uransalze auf 100 ccm Wasser kommen, wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nachher 20 ccm einer 2 %igen Lösung des Fällungsmittels zugegeben. Es findet sofort eine weiße Fällung statt, die nach einer halben Stunde auf dem Wasserbad grobflockig und sehr gut filtrierbar wird. Nach dem Abfiltrieren wurde warm ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filterpapier verbrannt.

[19]) B. 38 (2130).

Beim Glühen vor dem Gebläse blieb ein grüner Rückstand von U_3O_8.

Gef. 1. 0,1342 g U_3O_8 Ber. für $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,1345 g U_3O_8

Gef. 2. 0,0855 g U_3O_8

Ber. 0,0854 g U_3O_8

Gef. 3. 0,0854 g U_3O_8

Die Methode ist sehr bequem, läßt sich schnell ausführen und gibt ausgezeichnete Resultate.

Palladium.

Wie früher erwähnt, gibt Palladium einen geeigneten metallischen Niederschlag, der sich sehr leicht filtrieren läßt.

Man verfährt am zweckmäßigsten in natronalkalischer Lösung, da das Metall sich in ammoniakalischer Lösung sehr leicht als gut haftender, glänzender Spiegel ausscheidet. Zwar wird der Spiegel durch lebhaftes Kochen zerstört, aber die stanniolähnlichen Flitter, die sich dann bilden, sind nicht leicht aus dem Becherglas zu entfernen und bleiben überall an den Wänden kleben.

Zu den Analysen wurden 20 ccm einer Lösung von 0,8861 g Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ in 100 ccm Wasser genommen, mit Wasser verdünnt, stark alkalisch gemacht und gekocht. Zu der siedenden Flüssigkeit wurden 20 ccm einer 2 %igen Tetraformaltrisazinlösung auf einmal zugegossen. Das Salz wird sofort reduziert, und es fällt unter lebhafter Gasentwicklung das Metall als samtschwarzes Pulver aus. Dies wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, getrocknet und verbrannt. Da das Palladium sehr leicht an der Luft Oxyde bildet, wurden nach der ersten Wägung die Glührückstände im trocknen Wasserstoffstrom erhitzt. Das Gewicht blieb jedoch konstant.

Gef. 1. 0,0902 g Pd

Ber. 0,0894 g Pd

Gef. 2. 0,0896 g Pd.

Es ist zu bemerken, daß die überstehende Flüssigkeit nach der Reaktion stets mehr oder weniger stark rotgefärbt ist. Dies rührt von Tetrazinbildung her und deutet nicht etwa auf noch vorhandenes (kolloidales) Palladium. Der Beweis ist leicht zu bringen. Beim Ansäuern wird die Lösung vollkommen farblos und nach dem Eindampfen zur Trockne hinterbleibt kein metallischer Rückstand.

Osmium.

Die große Neigung des Tetraformaltrisazins zur Kolloidbildung tritt bei Osmium besonders stark hervor. Bei der Einwirkung auf Osmiumlösungen erhält man sofort in neutraler, sowie in saurer und alkalischer Lösung eine tiefschwarze Flüssigkeit, die das Metall als Kolloid enthält. In diesen Lösungen gelang es nicht, eine quantitative Fällung vorzunehmen, jedoch führte die Beobachtung, daß das unlösliche polymere Formalazin Osmiumsalze zu reduzieren vermag, zum gewünschten Ziel.

Es wurde eine Tetraformaltrisazinlösung von geeigneter Verdünnung gewählt, mit Essigsäure angesäuert und erwärmt. Nach einigen Minuten fällt das Formalazin aus. Gibt man nun zu dem erkalteten Gemisch eine Lösung von Kaliumosmiat, so findet die Reduktion zu Metall nur an der Oberfläche der suspendierten Körnchen statt. Sie färben sich sofort schwarz und setzen sich schnell zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit bleibt ganz farblos. Es wird dann im Gooch-Tiegel abfiltriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Wasserstoffstrom möglichst stark geglüht.

Der Vorzug dieser Methode vor den älteren, bei denen das Osmium als Oxyd und nicht als Metall ausgefällt wird, ist der, daß beim Erhitzen kein Verpuffen stattfindet. Nach vollständigem Erkalten im Gasstrom wird gewogen.

150 ccm Wasser und 15 ccm 2 %iger Tetraformaltrisazinlösung werden auf dem Wasserbade erwärmt und 1 ccm 25 %iger Essigsäure hinzugegossen. Wenn der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wird das Becherglas vom Bade entfernt

und erkalten gelassen. Die Kaliumosmiatlösung wird jetzt zugegossen und die Flüssigkeit umgerührt. Nach dem Absetzen wird im Gooch-Tiegel abgesaugt, mit Wasser und später zweimal mit Alkohol ausgewaschen. Die noch feuchte Masse wird in einem lebhaften mit Alkohol gewaschenen Wasserstoffstrom zuerst vorsichtig erwärmt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat und dann möglichst stark geglüht. Zu diesem Zweck tut man den Gooch-Tiegel in einen etwas größeren Porzellantiegel und erhitzt mit einem guten Dreibrenner. Je höher die Temperatur, desto beständiger ist das erhaltene, fein verteilte Osmium gegen den Luftsauerstoff; sonst verbrennt das Metall beim Öffnen des Tiegels zu Tetroxyd.

Gef. für $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$

1. 0,0727 g Os

Ber. 0,0740 g Os

2. 0,0725 g Os.

Da man keine Garantie für die Reinheit des Salzes hatte, wurde zu den nächsten Versuchen das Osmiumtetroxyd verwendet, welches aber zuerst in Kaliumosmiat übergeführt werden mußte, da man sonst unbrauchbare Lösungen bekam, die den größten Teil des Metalls als Sol enthielten. Wenn die Vorschriften ganz genau innegehalten werden, geht die Reduktion glatt vor sich.

5 ccm einer Osmiumtetroxydlösung —1,1039 g OsO_4 auf 100 ccm Wasser — werden mit 2 ccm Normalkalilauge gemischt und 10 minutenlang stehen gelassen. Zu der rotbraunen Lösung werden dann 0,4 ccm absoluter Alkohol zugegeben und das Ganze stehen gelassen, bis die Farbe rein violett wird. Das überschüssige Alkali wird dann mit 10 %iger Essigsäure tropfenweise aus einer Bürette neutralisiert, bis der anfangs sich bildende, beim Umschwenken des Gefäßes wieder verschwindende braune Niederschlag eben bestehen bleibt. Wird diese Lösung zu einer Formalazinsuspension zugegeben, so findet die Fällung des Osmiums, wie oben beschrieben, statt, und man erhält bei der Bestimmung zufriedenstellende Resultate.

Gef. 1. 0,0822 g Os

Ber. 0,0826 g Os

Gef. 2. 0,0829 g Os.

Goldlösungen werden durch Formalazin langsam reduziert, wobei das Supsensoid sich violett färbt. Platin- und Silberlösungen bleiben dagegen unverändert. Man sieht also aufs neue, daß Osmium eins der am leichtesten reduzierbaren Metalle ist.

Es liegt hier der seltene Fall vor, daß ein schon vorhandener Niederschlag benutzt wird, um ein Metall aus seinen Lösungen zu fällen und zu bestimmen.

Ueber das polymere Formalazin.

Schüttelt man eine wässrige Lösung des Tetraformaltrisazins mit Benzaldehyd, so tritt Benzalazin — identifiziert durch den Schmelzpunkt 93 ° C. — aus, während der Rest in das unlösliche polymere Formalazin übergeht. Dieses entsteht also hier wie bei der Zersetzung des Tetraformaltrisazins durch Säuren unter Abspaltung von Hydrazin. Dadurch werden zunächst die Gruppen des Formaldehyds — N — CH_2 — OH

|

— N — CH_2 — OH

bloßgelegt, die dann in die noch nicht abgespaltenen — NH — NH — -Gruppen anderer Moleküle unter Wasserabspaltung eingreifen und so wieder hydrierte Tetrazinringe bilden, bis deren Zahl so groß wird, daß das unlösliche polymere Formalazin ausfällt. Dies geht aber nicht durch vereinfachende Spaltung aus dem Tetraformaltrisazin hervor, sondern durch den infolge der teilweisen Entziehung von Hydrazin ermöglichten Weiterbau kondensierter Hydrotetrazingruppen.

Der Beweis für diese Auffassung läßt sich leicht erbringen, denn aus der wässrigen Lösung des Tetraformaltrisazins fällt nach Zusatz von Formalin bei gewöhnlicher Temperatur bald das polymere Formalazin nieder. Dabei findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Daß hierbei nicht eine Spaltung,

sondern ein Weiterbau stattfindet, folgt aus der einfachen Überlegung, daß die unter denselben Bedingungen, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur, an Hydrazin gebundenen Formaldehydgruppen nicht durch Formaldehyd verdrängt werden können.

Interessante Resultate ergab der Versuch, das polymere Formalazin zu depolymerisieren. Erhitzt man das auf dem Wasserbade völlig getrocknete und pulverisierte Produkt auf 300 bis 400 ° C. in einer Stickstoffatmosphäre, so geht ein sehr stark und unangenehm riechendes Öl über, welches sich in einer Kältemischung als gelbliches, zähflüssiges Destillat ansammelt. Das Öl wird beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller unter starker Kühlung, in eine halbfeste Masse übergeführt, die nach mehreren Wochen ein klares hartes Glas bildet. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die alkoholische Lösung zeigt stark reduzierende Eigenschaften; so wird ammoniakalische Silberlösung zu einem schönen Metallspiegel reduziert und Fehlingsche Lösung gleichfalls zu rotem Kuprooxyd. Zuerst entsteht mit Silbernitrat ein weißer käsiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht bräunt und nachher einen gut haftenden Spiegel absetzt.

In dieser Beziehung zeigt das Produkt gewisse Ähnlichkeit mit dem Tetraformaltrisazin, wogegen das von Stollé erhaltene Silbersalz $(CH_2N—NH_2)_3$ $2\,AgNO_3$ sich als sehr beständig zeigte und sich trocknen ließ.

Die Destillation wurde im Metallbad vorgenommen und solange fortgesetzt, bis keine brennbaren Gase, die anfangs in großen Mengen entweichen, und beim Anzünden mit großer ruhiger, farbloser Flamme fortbrennen, mehr bemerkt wurden. Im Kolben blieb eine trockene kohlige Masse zurück, während das zähflüssige Destillat in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. 52 g trockenes Formalazin gaben bei der Destillation 24 g Destillat.

Die alkoholische Lösung des Öles verwandelt sich lang-

sam bei gewöhnlicher Temperatur, nach 30 Minuten beim Erhitzen in ein weißes amorphes Pulver, welches in verdünnten Säuren unter Gelbfärbung löslich ist und ammoniakalische Silberlösung langsam reduziert. Es ist in das Azin von Pulvermacher übergegangen. Diese Umwandlung läßt vermuten, daß wirklich ein Depolymerisationsprodukt des Formalazins vorliegt, welches ein großes Bestreben hat, in die polymere Form zurückzukehren.

Die Analysen der kompliziert zusammengesetzten Anlagerungsprodukte, die entstehen, wenn man die frisch hergestellte alkoholische Lösung des stark riechenden Destillats in Berührung mit konzentrierten Lösungen von Quecksilberchlorid oder Kaliumplatinchlorür bringt, so daß letztere immer im Überschuß vorhanden sind, weisen auch darauf hin, daß die zähflüssige Verbindung Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthält und zwar in demselben Verhältnis wie im Formalazin, d. h. 1 : 1 : 2.

Ob wirklich die monomolekulare Form vorliegt, oder wiederum ein Polymeres derselben, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, da das Destillat nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Das Molekulargewicht konnte also nicht bestimmt werden.

Je nach dem Alter der alkoholischen Lösung und den Mengenverhältnissen erhält man mit überschüssigem Quecksilberchlorid Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung:

I.	II.	III.	IV.
64,06 % Hg 64,11 % Hg	67,84 % Hg	68,53 % Hg	71,63 % Hg
18,14 % Cl	21,82 % Cl	21,02 % Cl	20,81 % Cl
9,83 % N	8,13 % N	7,62 % N	
8,34 % C			
1,24 % H			

Es ist jedoch auffällig, daß jedes der Salze die (CH_2N—N CH_2)-Gruppe intakt enthält, und daß diese dann als Radikal wirkt.

Die empirische Formel für das Anlagerungsprodukt I ergibt sich als $Hg_2Cl_3N_4C_4N_8$, also höchst wahrscheinlich $HgCl_2 \cdot HgCl \cdot (CH_2N—NCH_2)_n$. Hierbei ist ein Teil des Quecksilberchlorids in Chlorür verwandelt worden, was ja im Einklang mit den stark reduzierenden Eigenschaften des Körpers steht.

Ber. 63,90 % Hg 16,93 % Cl 9,13 % N 7,67 % C 1,24 % H
Gef. 64,06 % Hg 18,14 % Cl 9,83 % N 8,34 % C 1,24 % H

Das Salz wurde hergestellt, indem zu einer gesättigten Lösung von 27 g Quecksilberchlorid und 20 g Kaliumchlorid 40 ccm der alkoholischen Lösung des Destillats, welche 20 g auf 150 ccm Alkohol enthielt, zugegeben wurde. Es fand sofort eine schwach gelbliche Fällung statt, die nach 12 stündigem Stehen abgesaugt wurde; dann wurde mit viel Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, um alles beigemengte Salz zu entfernen; doch soll das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden, da das Doppelsalz im Wasser erheblich löslich ist.

Der Niederschlag ist in heißer 10 %iger Schwefelsäure kaum löslich. Doch wird bei anhaltendem Kochen eine schwache Gasentwicklung und Formalingeruch wahrgenommen, wobei das Salz sich gelb färbt. In verdünnter Salzsäure findet keine Lösung statt. Dagegen wird im Bombenrohr bei 150 ° C. die Substanz glatt durch ein Gemisch von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure in Lösung gebracht. In dieser Weise wurde auch die Analysensubstanz zur Quecksilberbestimmung behandelt.

Das Salz ist gegen Alkalien sehr unbeständig; so gibt es mit Ammoniak sofort eine Schwärzung und wird auch durch 5 %ige Kalilauge beim Kochen zersetzt. Dabei findet eine lebhafte Gasentwicklung statt.

In der Hitze tritt bald Braunfärbung ein und unter starkem Hummergeruch wird die Substanz schnell zerstört. Bei 145 ° C. bemerkt man beginnendes Dunkelwerden, bei 150 ° C. tritt Zersetzung ein, und bei 240 ° C. schmilzt das Pulver zu

einer zähen dunkelbraunen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur destilliert das Quecksilber.

Mit Kaliumplatinchlorür werden ähnliche Anlagerungen von Formalazingruppen an Platinchlorür gebildet, die aber auch keine konstante Zusammensetzung haben. Beim Zugeben von 6 ccm derselben alkoholischen Lösung des Öles zu einer wässrigen Lösung von 5,2 g Kaliumplatinchlorür in 40 ccm Wasser, bleibt zunächst die Flüssigkeit klar. Nach 12 stündigem Stehen erfolgt eine erhebliche Fällung, die nach gutem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther ein gelbbraunes amorphes Pulver darstellt. Nach Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis Gewichtskonstanz wurde die Substanz analysiert.

Salz I.	Salz II.
	1. 39,13 % Pt
47,45 % Pt	
	2. 39,01 % „
20,96 % Cl	10,80 % Cl
17,24 % N	25,93 % N
15,09 % C	21,28 % C
3,16 % H	3,65 % H

Aus diesen weit voneinander abweichenden Zahlen ist ersichtlich, daß je nach den Bedingungen, die erhaltene Substanz eine andere Zusammensetzung hat. Salz I zeigt die empirische Formel $Pt_2 Cl_4 C_{10} N_{10} H_{20}$ also $2\,PtCl_2 \cdot (CH_2N — NCH_2)_5$.

Ber.	48,00 % Pt	17,48 % Cl	17,24 % N	14,77 % C	2,46 % H
Gef.	47,54 % Pt	20,96 % Cl	17,24 % N	15,09 % C	3,16 % H

Salz II enthält wiederum Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff genau im Verhältnis 1 : 1 : 2 und scheint ein kompliziertes Gemenge zu sein ungefähr: $Pt_2Cl_5(CH_2N — NCH_2)_5$.

Ber.	38,88 % Pt	10,57 % Cl	25,18 % N	21,85 % C	3,58 % H
Gef.	39,01 % Pt	10,80 % Cl	25,93 % N	21,28 % C	3,65 % H

Die Tatsache, daß die $(CH_2N—NCH_2)$-Gruppe immer als Ganzes auftritt, liefert den Beweis, daß durch die Destillation das polymere Formalazin depolymerisiert worden ist.

Das Platindoppelsalz gibt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung eine Ausscheidung von Metall, teilweise als Spiegel, und teilweise als schwarzes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren in der Kälte. Beim Kochen mit Ammoniak geht die Substanz langsam aber vollständig in Lösung. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Säure tritt Gasentwicklung auf und man nimmt Formalingeruch wahr; es entsteht aber keine klare Lösung. Beim Erhitzen im Kapillarrohr findet bei 150° C. eine Gasentwicklung statt, welche die Masse auseinanderbläst. Das Pulver färbt sich dunkel, bis der Rückstand schließlich ganz schwarz wird; vollkommene Zersetzung tritt erst über 300° C. ein.

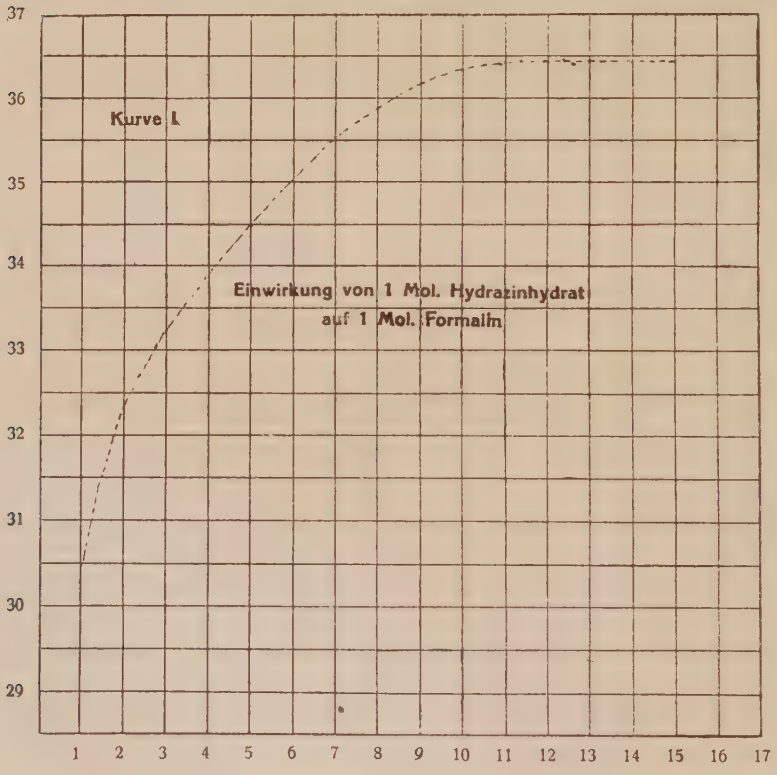
Merkwürdig ist die Tatsache, daß die alkoholische Lösung des depolymerisierten Produktes mit alkoholischer Jodlösung sofort eine rotbraune Ausscheidung unter schwacher Erwärmung gibt. Dieser Körper, welcher nach Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein rotbraunes, feinkörniges Pulver darstellt, scheint ein lockeres Additionsprodukt von Jod an Formalazin zu sein. Beim Erhitzen tritt leicht Zersetzung ein unter Auftreten von Joddämpfen. In kaltem Wasser ist die Substanz völlig unlöslich, beim Erhitzen findet lebhafte Gasentwicklung statt und es erfolgt vollständige Lösung zu einer gelben Flüssigkeit, die stark sauer reagiert. Das Jod ist in diesem Falle offenbar als Jodwasserstoffsäure abgespalten worden. Ammoniak löst das Produkt sofort in der Kälte, wobei viel Gas entweicht und eine klare gelbe Flüssigkeit entsteht. Beim Kochen scheidet diese Lösung bald einen weißen flockigen Niederschlag von dem polymeren Formalazin aus. Es liegt höchstwahrscheinlich eine Anlagerung $J_x(CH_2N—NCH_2)_y$ vor. Mit Silbernitrat entsteht ein gelber Niederschlag von AgJ, wieder ein Beweis, daß die Verbindung eine lockere ist.

Beim Kochen mit Silbernitrat und Ammoniak wird ein Metallspiegel gebildet, doch wird der größte Teil des Silbers als schwarzes Pulver niedergeschlagen; Kochen mit Lauge gibt gleichfalls Gasentwicklung und spätere Fällung von polymerem Formalazin. Bei starkem Erhitzen destilliert ein dunkles, zähflüssiges Produkt über.

Die thermische Verfolgung der Reaktionen zwischen Hydrazinhydrat und Formalin.

Wie vorher schon erwähnt worden ist, findet bei der Einwirkung von Hydrazin auf Formalin eine große Wärmeentwicklung statt. Interessante Beobachtungen wurden bei der thermischen Verfolgung dieses Vorganges gemacht.

Zu diesem Zweck wurden wechselnde Mengen von den Reagentien in einem achtwandigen Dewar'schen Gefäß, mit Glasrührer und Asbestkappe versehen, zusammengebracht und die Temperatur mittels eines in $^1/_{10}$ ° C. geteilten Thermometers gemessen. Die Verdünnung der angewandten Lösungen wurde



so gewählt, daß die Reaktion mit leicht meßbarer Geschwindigkeit verlief und so, daß die maximale Temperatur nicht zu hoch war. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde die Temperatur abgelesen und die Resultate graphisch dargestellt — Zeit in Minuten als Abscissen, und die beobachtete Temperatur in Grad C. als Ordinaten.

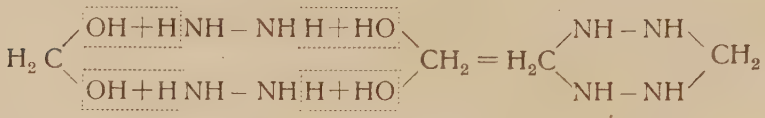
Die erste Kurve zeigt den Verlauf der Reaktion zwischen Formalin und Hydrazinhydrat im Verhältnis 1 Mol. zu 1 Mol. Im Anfang findet eine rasche Wärmeentwicklung statt, die schon nach der zweiten Minute nachläßt. Die Kurve steigt dann gleichmäßig bis nach 12 Minuten die Temperatur konstant bleibt. Ein Versuch ergab, daß der erste Teil der Kurve, welcher in dieser Konzentration wegen der Schnelligkeit der Reaktion nicht genau zu verfolgen war, auch in größerer Verdünnung ganz regelmäßig verlief.

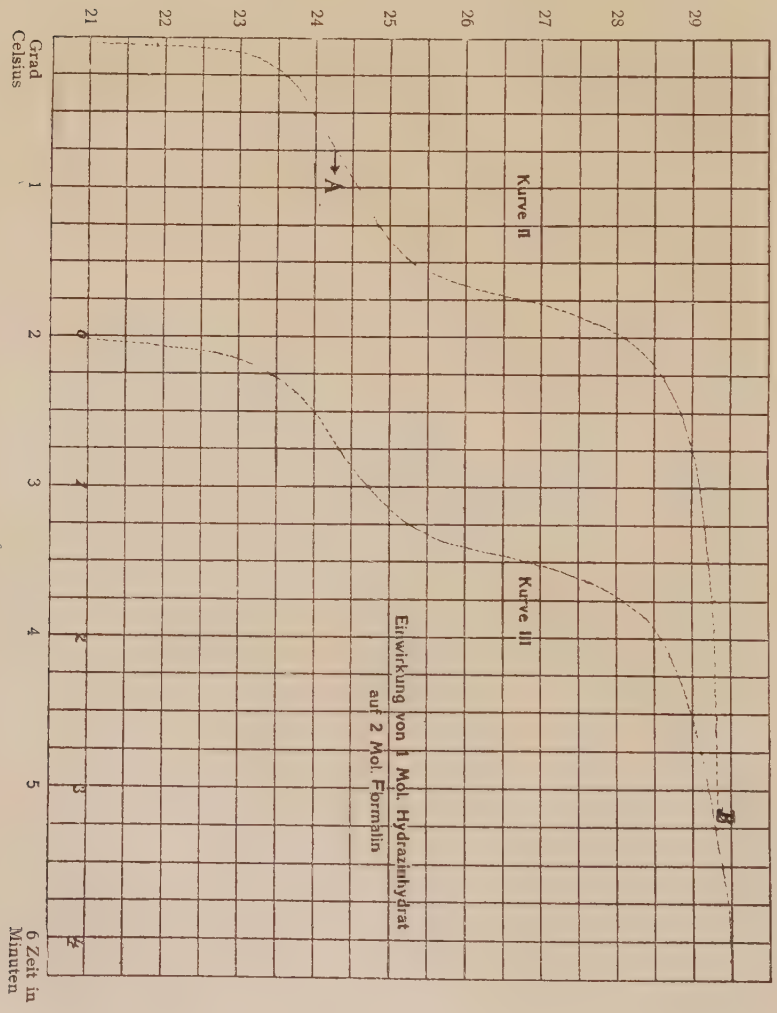
Eine solche Kurve veranschaulicht den Verlauf eines exothermischen Vorganges, wo nur ein Reaktionsprodukt entsteht oder deutet an, daß, wenn mehrere Produkte gebildet werden, sie bei jeder Temperatur zueinander im Gleichgewicht stehen. Denn in einem Punkte P ist die abgelesene Temperatur das Mittel der Bildungswärmen der durch die Reaktion entstandenen Substanzen. Tritt nun in diesem Punkte mehr von der einen Verbindung auf, als dem Gleichgewichtszustand entspricht, so würde die Temperatur höher oder tiefer liegen, je nachdem dieser Körper eine höhere oder niedrigere Bildungswärme aufweist. Das Resultat ist eine Kurve, welche wegen Temperaturschwankungen Unregelmäßigkeiten zeigt.

Die regelmäßige Gestalt der vorliegenden Kurve I läßt erkennen, daß ein gleichmolekulares Gemisch von Formaldehyd und Hydrazinhydrat sogleich einheitlich reagiert. Nun ist der Formaldehyd in wässriger Lösung als Hydrat $H_2C(OH)_2$ vorhanden und man kann deshalb zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen. Erstens 1 Mol. Formalin auf 1 Mol. Hydrazinhydrat nach der Gleichung

$$H_2C(OH)_2 + H_2N - NH_2 = H_2C = N - NH_2 + 2\,H_2O$$

oder zweitens *2* Mol. Formalin auf *2* Mol. Hydrazinhydrat nach der Gleichung





Für die zweite Möglichkeit spricht die Tatsache, (siehe Seite 22), daß dieses erste Produkt in alkalischer Lösung an der Luft einen tetrazinähnlich gefärbten Körper liefert, was in dem ersten Falle nicht möglich erscheint. Auch läßt sich die Bildung von Tetraformaltrisazin bei längerem Verweilen des primären Produktes in Gegenwart von Formalin und Hydrazin nicht nach dem ersten, wohl aber nach dem zweiten Vorgang erklären.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Formalin auf 1 Mol. Hydrazinhydrat wurden die Kurven II und III erhalten, die eine interessante Abweichung von dem normalen Verlauf zeigen. Die zwei parallelen Versuche lassen deutlich erkennen, daß die Reaktion in zwei Phasen stattfindet und daß hier ein Auftreten von Zwischenprodukten den gleichmäßigen Verlauf des Vorgangs stört. Zuerst ist die Reaktion stark exothermisch bis der Punkt A erreicht wird, dann findet eine Verlangsamung statt und später wiederum eine verstärkte Wärmeentwicklung. In der Nähe des Punktes B trübt sich die Flüssigkeit und das polymere Formalazin von Pulvermacher fängt an sich auszuscheiden. Die Temperatur bleibt während des Ausfallens nahezu konstant, bis das Reaktionsgemisch zu einer Gallerte erstarrt.

Der Vorgang spielt sich nach folgendem Schema ab: Der erste Kurventeil veranschaulicht die Einwirkung von 1 Mol. Formalin auf 1 Mol. Hydrazin nach dem Vorgang

$$CH_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + H\,NH - NH_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup NH-NH_2 \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O$$

wobei 1 Mol. Wasser gebildet wird.

Durch weitere Einwirkung des zweiten Mol. Formalin tritt ein zweites Mol. Wasser aus:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup NH-NHH \\ \diagdown OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\diagdown \\ HO\diagup\end{matrix}CH_2 = CH_2\begin{matrix}\diagup N\,H \\ \diagdown HO\end{matrix} - \begin{matrix}N\,H \\ HO\end{matrix}\diagdown CH_2 + H_2O$$

Die entstandene Verbindung verliert dann Wasser und poly-

merisiert sich zu dem Formalazin von Pulvermacher $(CH_2 = N-N = CH_2)_n$.

Die quantitative thermische Verfolgung der Reaktion brachte eine Stütze dieser Annahme, indem sie zeigte, daß in den zwei Phasen der Reaktion gleiche Wärmemengen freigesetzt wurden.

Zu diesen Untersuchungen wurden genau gleichmolekulare Lösungen von Formalin und Hydrazinhydrat in zweckmäßiger Verdünnung zusammengebracht. Aus der Temperaturerhöhung und Menge des vorhandenen Wassers wurde die Wärmetönung in Calorien berechnet.

Ich fand nun, daß $^1/_{50}$ Mol. Hydrazin mit $^1/_{25}$ Mol. Formalin reagierten, wobei

1. 423 Calorien, 2. 427 Calorien,

Mittel 425 Calorien,

freigesetzt wurden. Da nun erhebliche Verluste durch Erwärmung des Dewar'schen Gefäßes entstanden, bestimmte ich in demselben Gefäß die Neutralisationswärme von Normalkalilauge mit Normalsalzsäure, und fand, daß 4,19 cal. nötig waren, um das Gefäß um 1 ° C. zu erwärmen.

Die korrigierte Wärmetönung für die Reaktion zwischen 1 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Formalin beträgt 470 cal.

Nun zeigt die Kurve II in dem Punkte A bei ca. 24,5 ° C. einen Wendepunkt; eine einfache Berechnung ergibt, daß bis zu dem Punkte A 233 cal. (korrigiert) freigesetzt werden, während die Hälfte der Gesamtwärmemenge 235 cal. beträgt. Die Wärmeentwicklung in den zwei Phasen ist also gleich groß.

Eine Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Vorgänge, wo a) 1 Mol. Formalin mit 1 Mol. Hydrazin und b) 2 Mol. Formalin mit 1 Mol. Hydrazin zusammentreffen, zeigt, daß die Reaktionen grundverschieden sind und daß im zweiten Falle nicht etwa eine Fortsetzung der ersten Reaktion stattfindet. Denn aus der Kurve II ist ersichtlich, daß das Temperaturmaximum der ersten Phase schon nach $^3/_4$ Minute erreicht wird, während das Maximum in der Kurve I sich erst

nach 16 Minuten einstellt. Daraus folgt, daß die erste Kurve nicht etwa dem ersten Teil der zweiten Kurve entspricht, sondern daß sie die Entstehung eines anderen Körpers veranschaulicht.

Anhang.

Im Anfange meiner Untersuchung des Tetraformaltrisazins hegte ich die Vermutung, dieser schön kristallisierte Körper könne dem Hexamethylentetramin, das ja in analoger Weise aus Formalin und Ammoniak zustande kommt, nahestehen, wie denn auch die Spaltbarkeit beim Kochen mit Säuren und die reduzierende Wirkung einen Vergleich wünschenswert erscheinen ließen.

Ich versuchte deshalb aus dem Tetraformaltrisazin mittels salpetriger Säure eine dem Trinitrosotrimethylentriamin bezw. Dinitropentamethylentetramin analoge Nitroverbindung darzustellen.

Wie Gries und Harrow[20]) und F. Meyer[21]) gleichzeitig gezeigt haben, erhält man durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin zwei Spaltungsprodukte, welche von ihren Entdeckern als Dinitropentamethylentetramin und Trinitrosotrimethylentriamin bezeichnet wurden. Später fanden Duden und Scharff[22]), daß es nicht erforderlich ist, von der fertigen Base auszugehen, sondern daß beim Versetzen einer Formalinlösung mit der nötigen Menge Ammoniak und Zugeben von Nitrit und Essigsäure diese Produkte auch erhalten werden können.

Es ergab sich aber, daß salpetrige Säure in nicht regulierbarer stürmischer Weise auf das Tetraformaltrisazin einwirkt. Deshalb suchte ich unter milderen Bedingungen die Nitrosierung zu erreichen und ließ Ammoniumnitrit auf die Lösung

[20]) B. 21 (2737).
[21]) B. 21 (2883).
[22]) Ann. 288 (231).

wirken. Hier zeigte sich aber auch bei wochenlanger Einwirkung keine Spur einer Reaktion; das Ammonnitrit zerfiel allmählich, während das Tetraformaltrisazin unverändert auskristallisierte. Der Parallelversuch mit Hexamethylentetramin lieferte aber die schön kristallisierenden Nitrosoprodukte in guter Ausbeute.

Wie Versuche, die ich anstellte, zeigten, ist es auch möglich, durch direkte Einwirkung von Ammoniumnitrit (Natriumnitrit versetzt mit der äquivalenten Menge Ammoniumchlorid) auf Formalin die Di- und Tri-Nitrosamine zu bekommen und daß, wenn ein großer Überschuß von Nitrit angewandt wird, hauptsächlich das Trinitrosotrimethylentriamin, anderenfalls das Dinitrosopentamethylentetramin erhalten wird.

14 g Natriumnitrit und 11 g Ammoniumchlorid werden in 45 ccm Wasser gelöst und 17 g Formalin vorsichtig zugegeben. Zuerst bleibt das Gemenge unverändert, aber nach einigen Minuten beginnt eine Gasentwicklung, die, wenn nicht sehr gut gekühlt wird, bald so heftig wird, daß der Inhalt des Kolbens herausgeschleudert wird. Nach 4 bis 5 Stunden hört die Gasentwicklung auf und es scheiden sich kleine gelbe Kristalle aus, die sich aber als nicht einheitlich zeigten. Die Hauptmenge besteht aus einem schwach gelben durchsichtigen Pulver, welches schöne rhombische Kristalle aufweist und starke Lichtbrechung zeigt. Die Kristalle sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem; beim Kochen werden sie unter Gasentwicklung zersetzt und hinterlassen eine stark alkalische Lösung. Dabei tritt Ammoniak auf und in konzentrierter Lösung auch Formalingeruch. Die Ammoniakbildung wird durch Zusatz von Kalilauge begünstigt.

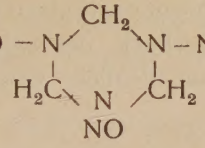
Mit Diphenylamin und Schwefelsäure erhält man eine intensive blaue Färbung. Beim Kochen des Niederschlages mit ammoniakalischer Silbernitratlösung findet Reduktion statt und das Silber setzt sich als schöner Spiegel ab.

Das Pulver ist leicht entzündlich und brennt schnell mit rauchloser Flamme ab.

Zu gleicher Zeit mit den rhombischen Platten bilden sich

auch feine gelbe Nadeln, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser getrennt werden können. Der ganze Kristallniederschlag wird in Wasser gelöst und im Vakuum eingeengt. Es kristallisiert zuerst der Trinitrosokörper in langen hellgelben, zentrisch gruppierten Nadeln aus. Nach Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Exsikkator wurde die Substanz analysiert.

0,0653 g Subst. 26,50 ccm N bei 770 mm und 18° C. = 48,23 % N

Ber. für  = 48,27 % N

Gefundener Schmelzpunkt 103° C. statt 105° C.

Das Dinitrosopentamethylentetramin läßt sich nicht leicht rein erhalten.

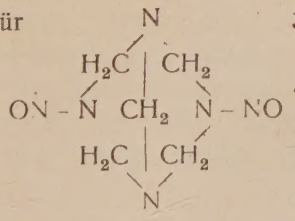
0,1485 g Subst. 59,13 ccm N bei 755 mm und 21° C. = 45,79 % N

0,2137 g Subst. 18,14 % NH_3 = 14,93 % N

0,1277 g Subst. 17,90 % NH_3 = 14,74 % N

Es ist also ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniakstickstoff abspaltbar.

0,1229 g Subst. 0,0613 g H_2O und 0,1421 g CO_2 = 5,54 % H und 31,53 % C.

Gef. 31,53 % C	Ber. für 	32,25 % C
5,54 % H		5,37 % H
45,79 % N		45,16 % N
17,14 % O		17,20 % O

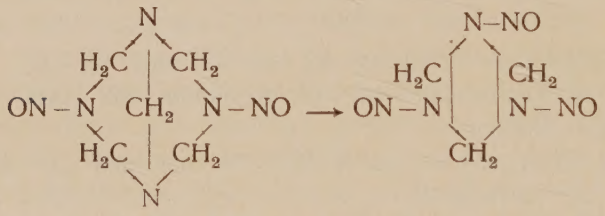
Durch Einwirkung von 42 g Natriumnitrit und 33 g Ammoniumchlorid in konzentrierter wässriger Lösung auf 21 g Formalin entstand nach 12 Stunden ein Kristallgemisch, welches als Mittelwert 46,35 % N enthielt.

0,0879 g Subst. 35,20 ccm N bei 762 mm und 22° C. = **46,46 % N**

0,0896 g Subst. 35,60 ccm N bei 767 mm und 23° C. = 46,24 % N.

Es enthält also ca. 40 % Trinitrosotrimethylentriamin und ca. 60 % Dinitrosopentamethylentetramin. Bei längerem Stehen scheiden sich fast ausschließlich Kristalle des Trinitrosoamins aus.

Dies bestätigt die Annahme von Duden und Scharff, daß zuerst das Dinitrosopentamethylentretamin entsteht und daß durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure das Trinitrosotrimethylentriamin gebildet wird.



Es folgt aus der Verschiedenheit im Verhalten gegen salpetrige Säure, daß eine Verwandtschaft in der Struktur von Hexamethylentetramin mit dem Tetraformaltrisazin nicht vorliegt.

Lebenslauf.

Ich, Douglas Theodore Storm, bin am 14. Februar 1890 in Kapstadt (Südafrika), als Sohn des Kaufmanns Hans Storm geboren.

Nach Absolvierung der dortigen „South African College School", welche einem deutschen Realgymnasium entspricht, besuchte ich das „South African College" und erlangte den Grad „Bachelor of Arts".

Ostern des Jahres 1910 kam ich nach Deutschland und wurde an der Königlichen Technischen Hochschule immatrikuliert.

Hier widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell dem der Chemie, legte das Verbandsexamen bei Professor K. A. Hofmann ab und vollendete unter seiner Aufsicht meine Doktorarbeit: „Über das Tetraformaltrisazin".

Außerdem besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren: Hofmann, Liebermann, F. Fischer, Witt, Kurlbaum, Doeltz, von Knorre, Erdmann, Nernst, Wichelhaus, Riehl und van t'Hoff. Ihnen allen insbesondere Professor Hofmann für Überlassung des Themas der Arbeit gilt mein aufrichtigster Dank.

Douglas Storm ist am 4. Juni 1914 an den Folgen einer Blinddarmentzündung gestorben. Auf Antrag seiner in Deutschland weilenden Schwestern hat die Fakultät gern gestattet, daß die Dissertation des Verstorbenen gedruckt und versandt werde, als wäre er noch am Leben. Seine Lehrer werden dem sehr tüchtigen und liebenswürdigen Manne ein treues Gedenken bewahren.

Berlin, 4. Juli 1914.

Der Dekan.
M. Sering.